

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DER PATENTE



WO 9606809A1

|   |  |  |  |
|---|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br><b>C04B 30/02, 38/00, B01J 13/00, C01B 33/16</b>   |  | <b>A1</b>  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/06809</b>                |
|   |  |  | (43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum: <b>7. März 1996 (07.03.96)</b> |
| (21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/03275</b>  |  | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, FI, JP, KR, MX, NO, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).   |  |
| (22) Internationales Anmeldedatum: <b>17. August 1995 (17.08.95)</b>  |  |  |  |
| (30) Prioritätsdaten:<br><b>P 44 30 669.5      29. August 1994 (29.08.94)      DE</b>   |  | <b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |  |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):<br><b>HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];<br/>Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</b>  |  |  |  |
| (72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FRANK, Dierk [DE/DE];<br/>Homburger Strasse 11a, D-65719 Hofheim (DE).<br/>KESSLER, Birgit [DE/DE]; Völklinger Weg 40, D-60529<br/>Frankfurt am Main (DE). ZIMMERMANN, Andreas<br/>[DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE).</b> |  |  |  |
| (54) Title: <b>PROCESS FOR PRODUCING FIBRE-REINFORCED XEROGELS AND THEIR USE</b>  |  |  |  |
| (54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FASERVERSTÄRKTEN XEROGELN, SOWIE IHRE VERWENDUNG</b>   |  |  |  |
| (57) Abstract   |  |  |  |
| A process is disclosed for producing modified, fibre-reinforced xerogels with porosities above 60 % and a xerogel matrix with less than 0.6 g/cm <sup>3</sup> density, as well as their use as thermal insulating materials.  |  |  |  |
| (57) Zusammenfassung  |  |  |  |
| Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten, faserverstärkten Xerogelen mit Porositäten größer als 60 % und Dichten der Xerogelmatrix unter 0,6 g/cm <sup>3</sup> , sowie deren Verwendung als Wärmeisulationsmaterial.  |  |  |  |

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MR | Mauretanien                    |
| AU | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Xerogelen, sowie ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten, faserverstärkten Xerogelen mit Porositäten größer als 60 % und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , im folgenden "faserverstärkte Xerogele" genannt, sowie deren Verwendung.

Xerogele mit Porositäten über 60 % und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$  weisen wie überkritisch getrocknete Aerogele, aufgrund ihrer sehr geringen Dichte und hohen Porosität eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf. Die hohe Porosität führt aber auch zu geringer mechanischer Stabilität sowohl des Gels aus dem das Xerogel getrocknet wird, wie auch des Xerogels.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes weitestgehend entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstehende Gel als Xerogel.

Bei der Trocknung konventioneller Gele treten durch Kapillarkräfte sehr hohe Spannungen auf, die in Verbindung mit der geringen Stabilität des hochporösen Gerüsts zum Kollaps bei der Trocknung führen. Der Kapillardruck  $P_c$ , der während der Trocknung entsteht, ist bestimmt durch die Oberflächenspannung  $\gamma_{LV}$ , der Oberfläche zwischen der Porenflüssigkeit 2 und ihrem Dampf 4, den

Kontaktwinkel  $\Theta$  zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Porenwand 3 und den Radius  $r$  der Pore 1 (Fig. 1):

$$P_c = - \frac{2\gamma_{LV} \cos \Theta}{r}$$

Der Kollaps läßt sich vermeiden, wenn man das Gel überkritisch trocknet, wie z.B. in der EP-A-0382310, der EP-A-0018955 und der US-A-4,610,863 beschrieben, und damit die Oberflächenspannung  $\gamma_{LV}$  auf Null reduziert. Die so hergestellten Aerogele sind jedoch mechanisch nicht sehr stabil.

Die mechanische Stabilität läßt sich jedoch durch eine Faserverstärkung des Aerogels, wie in der WO93/06044 beschrieben, verbessern. Das in der WO93/06044 beschriebene Herstellungsverfahren erfordert aber durch die Notwendigkeit der überkritischen Trocknung einen erheblichen technischen Aufwand. Dabei müssen für die Trocknung eines Gels aus einem Alkohol, z.B. Methanol, Temperaturen von 250 bis 260°C und Drücke zwischen 9,7 und 15,9 MPa angewendet werden.

In der DE-A-43 42 548 und der WO 94/25149 werden Verfahren zur Herstellung von Xerogelen mit Dichten unter 0,3 g/cm<sup>3</sup> und Porositäten über 60 % beschrieben, die die überkritische Trocknung von Gelen überflüssig machen. Dabei werden die Gele durch Behandlung der inneren Oberfläche, z.B. durch Silylierung im Fall von SiO<sub>2</sub>-Xerogelen, so modifiziert, daß sie an der Luft getrocknet werden können, ohne zu kollabieren. Die so hergestellten Xerogele sind ebenfalls mechanisch nicht sehr stabil und brechen leicht.

Aufgabe ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von mechanisch stabilen Xerogelen mit Porositäten über 60 % und Dichten der Xerogelmatrix unter 0,6 g/cm<sup>3</sup> zu finden, das die oben geschilderten Nachteile vermeidet.

Es wurde nun gefunden, daß man mechanisch stabile Xerogele herstellen kann, wenn man vor bzw. bei der Bildung des Gels in geeigneter Form und Menge

Fasern in das Sol einbringt, die Porenoberfläche des daraus hergestellten Gels in geeigneter Form modifiziert, und es dann unter unterkritischen Bedingungen trocknet. Die erhaltenen Produkte werden im folgenden als "faserverstärkte Xerogele" bezeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Xerogele mit Porositäten größer als 60 Vol.-% und Dichten der Xerogelmatrix kleiner als  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , dadurch gekennzeichnet, daß

- a) ein Sol hergestellt wird,
- b) dem Sol Fasern zugesetzt werden,
- c) das in b) erhaltene Sol in ein Gel überführt wird,
- d) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird,
- e) das Gel mit einer oder mehreren oberflächenmodifizierenden Substanzen so umgesetzt wird, daß ein so großer Anteil der Oberflächengruppen des Gels durch Gruppen der oberflächenmodifizierenden Substanz ersetzt wird, daß eine weitere Kondensation zwischen den Oberflächengruppen auf verschiedenen Porenoberflächen weitgehend unterdrückt wird und/oder durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenoberfläche und Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert werden,
- f) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird und
- g) das resultierende Gel bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit und einem Druck von 0,001 bar bis zu dem Dampfdruck dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur getrocknet wird.

Als Ausgangsmaterialien dienen für die Sol-Gel-Technik geeignete Si- und Al-Verbindungen (C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 2 und 3) wie z.B. Si-, Al-Alkoxide oder Wasserglas sowie solche auf der Basis organischer Stoffe, wie z.B. Melaminformaldehydkondensate (US-A-5,086,085) oder Resorcinformaldehydkondensate (US-A-4,873,219). Sie können auch auf

Mischungen der obengenannten Materialien basieren. Weiterhin kann das Sol aus partikulärem oder kolloidalem Si- oder Al-Oxid bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden Si-Verbindungen, insbesondere Wasserglas.

Die Solpartikel tragen auf der Oberfläche funktionelle Gruppen, die zur Kondensation fähig sind. Diese Gruppen werden im folgenden Oberflächengruppen genannt. Typischerweise tragen Solpartikel aus Si- oder Al-Verbindungen hydrophile Hydroxylgruppen (OH). Herstellungsbedingt können auch noch Reste von Alkoxygruppen (OR) vorliegen, wenn Alkoxide als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden ( C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 10).

Bei den dem Sol zugesetzten Fasern kann es sich um einzelne Fasern, Fasermatten oder -vliese handeln. Die Zugabe der Fasern kann insbesondere im Fall von Einzelfasern auch während der Gelbildung erfolgen, wenn das Sol schon eine hohe Viskosität erreicht hat, aber noch nicht fest ist.

Die Überführung des Sols in ein Gel kann zum Beispiel durch Hydrolyse und Kondensation von Si- oder Al-Alkoxiden, Gelieren von partikulärem oder kolloidalem Si- oder Al-Oxid oder einer Kombination dieser Methoden erfolgen. Die Herstellung von Si-haltigen Gelen wird beispielsweise in der WO93/06044 beschrieben.

Es ist vorteilhaft, das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel vor der Oberflächenmodifikation altern zu lassen, um die Gelfestigkeit zu erhöhen. Die Alterung des Gels findet im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis zum Siedepunkt der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit statt. Handelt es sich bei der Gelflüssigkeit beispielsweise um Wasser, so findet der Alterungsprozeß im allgemeinen bei 20 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 70°C, bei einem pH-Wert von 6 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, innerhalb von 1 Minute bis 48 Stunden, insbesondere 15 Minuten bis 24 Stunden statt.

Falls in Schritt a) ein wäßriges Sol verwendet wurde und der pH-Wert mit einer Mineralsäure verändert wurde, sollte das Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden. Die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit kann in einem Waschprozeß (Schritt d) durch die gleiche oder eine andere Flüssigkeit ausgetauscht werden. Enthält das Gel beispielsweise Wasser, empfiehlt es sich, das Gel mit einem protischen oder aprotischen organischen Lösungsmittel zu waschen bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-%, bevorzugt  $\leq 2$  Gew.-% ist.

Als organische Lösungsmittel werden dabei im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Das Lösungsmittel muß hinsichtlich der in Schritt e) eingesetzten oberflächenmodifizierenden Substanz weitgehend inert sein.

Die Schritte a) bis d) werden im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der im Gel enthaltenen Flüssigkeit und 70°C, jedoch maximal der Siedetemperatur der im Gel enthaltenen Flüssigkeit, durchgeführt.

Durch die in Schritt e) verwendeten oberflächenmodifizierenden Substanzen wird ein großer Anteil der hydrophilen oder reaktiven Oberflächengruppen auf den Porenoberflächen zu hydrophoben oder zur weiteren Kondensation ungeeigneten Oberflächengruppen umgesetzt.

Als Folge wird eine weitere Kondensation zwischen Gruppen auf verschiedenen Porenoberflächen unterdrückt, bzw. werden durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenwand und Flüssigkeitsmeniskus der Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert.

Als ursprüngliche Oberflächengruppen treten dabei im allgemeinen Gruppen der Formel MOH oder MOR auf, wobei M = Al oder Si und R = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, ist. Durch Umsetzung mit oberflächenmodifizierenden Substanzen der allgemeinen Formel R'<sub>n</sub>MX<sub>m</sub> werden die ursprünglichen Oberflächengruppen durch inerte Gruppen des Typs MR'<sub>n</sub> ersetzt. Dabei sind n und m ganze Zahlen größer als Null, deren Summe der Wertigkeit von M entspricht. R' ist Wasserstoff oder ein nicht reaktiver organischer linearer, verzweigter, zyklischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest wie z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl; die R' sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder können verbrückt sein. Weiter ist X ein Halogen, vorzugsweise Cl, oder ein Rest -OR'', -SR'' oder -NR''<sub>2</sub>, wobei R'' einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub> darstellt, in dem eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR'''<sub>2</sub>-, -CO-, Phenylendiyl und/oder bis zu jede CH<sub>2</sub>-Einheit durch O oder NR''' ersetzt sein können, wobei R''' gleich Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Benzyl ist, oder R'' ein Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, der durch 1 bis 5 Substituenten R', OH, OR', COOR', OCOR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>Cl, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub> oder CN substituiert sein kann; im Falle von N können die R'' unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein. Ist m mindestens zwei, so können die X unabhängig voneinander gleich oder verbrückt sein. Es können auch Mischungen der oberflächenmodifizierenden Substanzen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Silylierungsmittel der Formel R'<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> oder R'<sub>4-n</sub>Si(OR')<sub>n</sub> mit n = 1 bis 3 eingesetzt, wobei R' die vorstehende Bedeutung hat. Auch Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan.



Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C, jedoch maximal bei der Siedetemperatur der im Gel enthaltenen Flüssigkeit, durchgeführt.

Vorzugsweise kann das silylierte Gel in Schritt f) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis die unumgesetzte oberflächenmodifizierende Substanz im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt  $\leq 1$  Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt d) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt g) wird das faserverstärkte, oberflächenmodifizierte Gel bei Temperaturen von -30 bis 200°C, vorzugsweise 0 bis 100°C, sowie einem Druck von 0,001 bis 20 bar, vorzugsweise 0,01 bis 5 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 bar, getrocknet. Höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar sind ohne weiteres möglich, aber sie sind mit überflüssigem Aufwand verbunden und bringen keine Vorteile mit sich.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß bei der Trocknung Temperaturen und Drücke genügen, die für die üblichen Lösungsmittel weit unter deren kritischen Temperaturen und/oder Drücken liegen. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

Als Trocknungsverfahren geeignet sind zum Beispiel die Kontakt- und Konvektionstrocknung.

Die Trocknung des Gels kann durch Verwendung von dielektrischen Trocknungsverfahren, z.B. durch Mikrowellentrocknung, wesentlich beschleunigt werden. Dazu wird nach der Oberflächenmodifikation das Lösungsmittel in Schritt f), falls erforderlich, gegen ein Lösungsmittel ausgetauscht, das Mikrowellen gut absorbiert wie z.B. Wasser, Ethanol oder vorzugsweise Aceton. Die Gele lassen sich dann in einem Mikrowellentrockner schnell trocknen.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten  $\text{SiO}_2$ -Xerogelen mit Porositäten größer als 60 Vol.-% und Dichten der Xerogelmatrix kleiner als  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine wäßrige Wasserglaslösung ( $\text{SiO}_2$ -Konzentration  $\leq 10$  Gew. %, vorzugsweise  $\leq 7$  Gew. %, auf einen pH-Wert  $\leq 3$  eingestellt wird, beispielsweise mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure, und zu der dabei entstandenen Kieselsäure eine Base, im allgemeinen  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und/oder kolloidale Kieselsäure, gegeben wird,
- b) Fasern zugegeben werden,
- c) man die Kieselsäure polykondensieren läßt,
- d) das in Schritt c) erhaltene faserverstärkte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist,
- e) das in Schritt d) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt wird,
- f) gegebenenfalls das silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Restgehalt des unumgesetzten Silylierungsmittels  $\leq 1$  Gew.-% ist und
- g) das in Schritt e) oder f) erhaltene silylierte Gel bei  $-30$  bis  $200^\circ\text{C}$  und  $0,001$  bis  $20$  bar getrocknet wird.

In Schritt a) wird bevorzugt ein saures Ionenaustauscherharz eingesetzt.

Als Fasermaterial können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Zur besseren Dispergierbarkeit der Fasern bzw. Benetzung des Vlieses können die Fasern mit einer geeigneten Schlichte beschichtet sein. Die Beschichtung kann auch einer besseren Anbindung des Gels an die Fasern dienen.

Die Brandklasse des faserverstärkten Xerogels wird durch die Brandklasse der Xerogelmatrix und die des Fasermaterials bestimmt. Um eine möglichst günstige Brandklasse (schwer entflammbar oder unbrennbar) des faserverstärkten Xerogels zu erhalten, sollten die Fasern aus nichtbrennbarem Material, wie z. B. Mineral- oder Glasfasern, oder aus schwerentflammbarem Material, wie z. B. Melaminharzen, bestehen. Weiterhin ist es möglich, die organischen Bestandteile der Xerogelmatrix durch thermische Behandlung abzuspalten, ohne daß die Struktur und damit die thermische Leitfähigkeit des Xerogels wesentlich verändert wird.

Um eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit des faserverstärkten Xerogels zu erhalten, sollte

- a) der Volumenanteil der Fasern 0,1 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 10 % betragen und
- b) die Wärmeleitfähigkeit des Fasermaterials so gering wie möglich, vorzugsweise  $< 1 \text{ W/mK}$ , sein.

Durch geeignete Wahl von Faserdurchmesser und/oder -material kann der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit reduziert und eine große mechanische Festigkeit erzielt werden. Dazu soll der Faserdurchmesser bei

- a) nichtmetallisierten Fasern vorzugsweise 0,1 bis 30  $\mu\text{m}$  und/oder bei
- b) metallisierten Fasern vorzugsweise 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  betragen.

Der Strahlungsbeitrag kann weiter dadurch reduziert werden, daß IR-getrübte Fasern, z.B. mit Ruß geschwärzte PET-Fasern, verwendet werden.

Der Strahlungsbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit kann weiter reduziert werden, wenn man dem Sol vor der Gelherstellung ein IR-Trübungsmittel, z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide oder Zirkondioxid, zusetzt.

Die mechanische Festigkeit wird weiter durch Länge und Verteilung der Fasern im Xerogel beeinflußt.

Die Fasern können z.B. als einzelne Fasern ungeordnet oder ausgerichtet eingebracht werden.

Ebenso können Vliese oder Matten verwendet werden, wobei auch mehrere Vliese oder Matten übereinandergeschichtet werden können. Im Falle der Schichtung von Matten mit einer Vorzugsrichtung ist eine Änderung der Vorzugsrichtung von einer Schicht zur nächsten vorteilhaft. Die Verwendung von Vliesen oder Matten bringt den Vorteil, daß bei starker Biegebeanspruchung zwar in der Xerogelmatrix Risse entstehen können, die Xerogelmatrix durch das Vlies jedoch nicht bricht. Besonders vorteilhaft für Lösungsmittelaustausch und Trocknung sind faserverstärkte Gelplatten mit einer Dicke zwischen 0,5 und 5 mm, da die Dauer für den Austausch von Lösungsmitteln bzw. die Trocknungszeit wesentlich durch die Diffusion des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmitteldampfes bestimmt wird.

Die so erhaltenen faserverstärkten Xerogele sind hydrophob, wenn die durch die Oberflächenmodifikation aufgetragenen Oberflächengruppen hydrophob sind, wie z.B. bei der Verwendung von Trimethylchlorsilan. Die Hydrophobizität kann nachträglich beispielsweise durch Ausheizen bzw. partielle Pyrolyse reduziert werden.

Dickere Platten aus faserverstärkten Xerogelen können durch Zusammenfügen von dünnen Platten z. B. durch Einbringen in eine geeignete Hülle, durch Verkleben oder durch eine geeignete mechanische Verbindung wie Klammern oder Nähen, erhalten werden.

Die Oberfläche des faserverstärkten Xerogels kann mit dem Fachmann

bekannten Materialien wie z.B. Kunststoffolien, Papier, Pappe, Vliesen oder Geweben, kaschiert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen faserverstärkten Xerogele eignen sich aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Wärmeisulationsmaterialien. Bei Auswahl geeigneter lichtdurchlässiger Fasern, z.B. Glasfasern, erhält man ein lichtdurchlässiges, transparentes Xerogel, das sich für die transparente Wärmedämmung eignet. Durch die Wahl des eingesetzten Fasermaterials kann die Biegesteifigkeit der Platten dabei variiert werden. Durch Wahl geeigneten Fasermaterials und geeigneter Faserverteilung können dabei neben der isolierenden Wirkung dekorative Effekte erzielt werden.

Daneben können sie als Schallabsorptionsmaterialien direkt oder in der Form von Resonanzabsorbern verwendet werden, da sie eine geringe Schallgeschwindigkeit und eine für massive Materialien hohe Schalldämpfung aufweisen.

#### Kurze Beschreibung der Abbildung

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Pore 1, die mit Porenflüssigkeit 2 und Dampf 4 je in etwa halb gefüllt ist, den zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Porenwand 3 auftretenden Kontaktwinkel  $\Theta$  und den Radius  $r$  der Pore.

#### Beispiel 1:

Aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) wurden verschiedene faserverstärkte Xerogele nach folgendem Verfahren hergestellt:

100 ml TEOS, 100 ml Ethanol, 7,98 ml destilliertes Wasser und 0,33 ml 1M HCl wurden zusammengegeben und für 1,5 bis 2 Stunden unter Rückfluß gekocht.

10 Teile des Sols wurden mit einem Teil einer 0,5 molaren  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung versetzt und in Petrischalen über die darin liegenden Steinwollefasern gegossen. Die Steinwolle wurde aus einer handelsüblichen Isoliermatte ausgeschnitten. Die Menge war so groß, daß die Fasern gerade bedeckt waren. Die Gelierzeit betrug

ca. 20 Minuten. Die Proben wurden dabei dicht verschlossen. Das Altern des Gels wurde durch 24-stündiges Tempern bei 50°C herbeigeführt.

Das gealterte, auf Raumtemperatur abgekühlte Gel wurde in Ethanol gegeben und anschließend 1 Stunde auf 50°C erwärmt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal mit frischem Ethanol und anschließend einmal mit n-Hexan wiederholt. Danach wurde noch dreimal das n-Hexan ausgetauscht, und die Probe für weitere 24 Stunden bei 50°C gelagert.

Das feuchte Gel wurde dann mit 10 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) versetzt und 24 Stunden bei 50°C gelagert. Danach wurden die TMCS-Reste zweimal mit n-Hexan je 1 Stunde bei 50°C ausgewaschen.

Die Trocknung erfolgte dann in drei Stufen über jeweils 24 Stunden bei 37°C, 50°C und 140°C.

Tabelle 1 zeigt die Resultate der Versuche. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode ( O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures-High Pressures, 21 (1989), 267-274), der Modul und die Bruchspannung mit einer Drei-Punkt-Biegemethode (z.B. G.W. Scherer, S.A. Pardenek, R.M. Swiatek, J. Non-Crystalline Solids, 107 (1988), 14-22) gemessen.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

#### Beispiel 2:

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei das Fasermaterial Hoechst Aramid-(HMA)-Kurzschnitt mit 2 mm Länge war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur

irreversibel.

**Beispiel 3:**

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Fasermaterial ein Polyestervlies (PET) aus je 50 % Trevira® 290 mit 0,9 dtex und 1,7 dtex mit einer Dichte von  $15 \text{ kg/m}^3$ , vernadelt mit  $150 \text{ Stichen/cm}^2$ , verwendet wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

**Beispiel 4:**

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Fasermaterial ein Polyestervlies TREVIRA SPUNBOND® mit einem Flächengewicht von  $70 \text{ kg/m}^3$  verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

**Beispiel 5:**

Die Versuche wurden wie in Beispiel 1 nun aber mit Glasfasern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

**Beispiel 6:**

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 8 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und einem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Gewichtsverhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen Duolite® C20) gerührt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 betrug. Anschließend wurde das

Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 0,5 molarer  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung auf einen pH-Wert von 4,8 eingestellt.

In die gelierfähige Lösung wurde dann ein Polyestervlies aus je 50 % TREVIRA<sup>®</sup> 290 mit 0,9 dtex und 1,7 dtex mit einer Dichte von  $15 \text{ kg/m}^3$ , vernadelt mit 150 Stichen/ $\text{cm}^2$ , eingebracht. Der Anteil des Vlieses beträgt 5 Vol.-% in Bezug auf das Gel.

Danach ließ man das entstandene Gel noch 24 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  altern. Das in dem Gel enthaltene Wasser wurde zunächst mit 3 l Ethanol extrahiert. Danach wurde das Ethanol mit 3 l n-Heptan ausgetauscht. Das hexanhaltige Gel wurde mit Trimethylchlorsilan (TMCS) silyliert (0,05 g TMCS pro Gramm nasses Gel), dann wieder mit 0,5 l n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$ , dann 2 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  und 12 Stunden bei  $150^\circ\text{C}$ ).

Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel. Der Elastizitätsmodul betrug 2 MPa.

#### Beispiel 7:

Der Versuch wurde wie in Beispiel 6 nun aber mit Glasfasern durchgeführt. Das faserverstärkte Xerogel brach bei der Drei-Punkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel. Der Elastizitätsmodul betrug 10 MPa.

#### Beispiel 8 bis 11:

Es wurden Gele wie in Beispiel 1 bis 4 hergestellt. Vor der Trocknung wurde ein Lösungsmitteltausch mit Ethanol durchgeführt. Die Proben wurden daraufhin mit Mikrowellen bei einer Leistung von 50 W in einem Ofen der Firma El-A, München getrocknet. Es trat kein Volumenschumpf auf. Tabelle 2 zeigt die für die Trocknung notwendigen Trocknungszeiten.



Tabelle 1: Experimentelle Resultate für Wärmeleitfähigkeit und Modul faserverstärkter TEOS-Xerogelege

| Bsp. | Fasermaterial   | Volumenanteil<br>d. Fasern [%] | Dichte<br>[kg/m <sup>3</sup> ] | Wärmeleitfähig-<br>keit [mW/mK] | Elastizitäts-<br>modul [MPa] | Bruchspannung<br>[MPa] |
|------|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1    | Steinwolle  | 5                              | 157                            | 23                              | 4                            | x                      |
| 2    | HMA-Kurzschnitt, 2 mm   | 5                              | 184                            | 21                              | 2                            | x                      |
| 3    | PET Vlies, 150<br>Stiche/cm <sup>2</sup> , 15 kg/m <sup>3</sup> | 1,4                            | 200                            | 20                              | 2                            | x                      |
| 4    | PET-Trevira Spunbond,<br>70 kg/m <sup>3</sup>                   | 5                              | 250                            | 33                              | 20                           | x                      |
| 5    | Glasfasern  | 2                              | 180                            | 18                              | 8                            | x                      |

x = Es trat nur irreversible Verformung unter Reißbildung auf, aber kein Brechen

Tabelle 2: Experimentelle Resultate für die Trocknung von TEOS-Xerogelen mit Mikrowellen aus Ethanol bei 50 W Leistung

16

| Bsp. | Fasermaterial   | Dicke der Probe<br>[mm] | Trocknungs-<br>zeit [min] | Dichte<br>[kg/m <sup>3</sup> ] | Restfeuchte<br>[%] | Volumenschrumpf<br>[%] |
|------|---|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------|
| 8    | Steinwolle  | 6                       | 110                       | 160                            | 0,82               | 0                      |
| 9    | HMA-Kurzschnitt, 2 mm   | 7                       | 55                        | 181                            | 0,00               | 0                      |
| 10   | PET Vlies, 100<br>Stiche/cm <sup>2</sup> , 19 kg/m <sup>3</sup> | 3                       | 40                        | 203                            | 1,06               | 0                      |
| 11   | PET-Trevira Spunbond,<br>70 kg/m <sup>3</sup>                   | 3                       | 30                        | 177                            | 0,00               | 0                      |

## Beispiel 12:

Es wurde ein Gel wie in Beispiel 3 hergestellt. Vor der Trocknung wurde noch ein Lösungsmitteltausch mit Ethanol durchgeführt. Die Trocknung erfolgte mit einem auf 80 °C erhitzten Stickstoffstrom für eine Trocknungszeit von 60

5 Minuten. Folgende Kenndaten ergaben sich für das getrocknete faserverstärkte Xerogel:

|                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| Dicke der Probe | : 3 mm                  |
| Dichte          | : 170 kg/m <sup>3</sup> |
| 10 Restfeuchte  | : 1,6 %                 |
| Volumenschrumpf | : 2 %                   |

## Beispiel 13

Auf der Basis von Wasserglas wurden Xerogelplatten nach folgendem Verfahren  
15 hergestellt: Ein Glasfaservlies mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup> und einer Dicke von 3 mm (PolyMat-Glasnadelmatte Typ G300 der Fa. Schuller, Wertheim) wurde bei 500°C für 1 Stunde ausgeglüht.

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 8 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und ein Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> Gewichtsverhältnis von 1:3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines  
20 sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen handelsüblich unter dem Namen ®Duolite C20) gerührt, bis die wäßrige Lösung einen pH-Wert von 2,7 erreicht hatte. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4,8 gebracht.

25 Das Vlies wurde in eine Form gegeben und mit dem Sol übergossen, so daß das Vlies ganz mit Sol bedeckt war. Die Form wurde dann dicht verschlossen und in einem Trockenschrank für 5 Stunden bei 85°C gelagert.

30 Die Platte wurde dann mit Aceton gewaschen bis der Wassergehalt unter 0,5 Gew.-% lag. Das feuchte Gel wurde mit 10 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wurde es noch

sechsmal mit Aceton gewaschen.

Die Trocknung erfolgte in zwei Stufen, 24 Stunden bei 50°C und 850 mbar Druck, dann 12 Stunden bei 140°C und 50 mbar Druck.

- 5 Die Dichte des Verbundmaterials betrug  $0,25 \text{ g/cm}^3$ . Die Wärmeleitfähigkeit wurde wie in Beispiel 1 bestimmt. Für die Wärmeleitfähigkeit ergab sich ein Wert von  $17 \text{ mW/mK}$ . Die Xerogelplatte zerbrach bei der Dreipunkt-Biegemessung nicht bei einer bestimmten Spannung, sondern verformte sich bei hohen Lasten nur irreversibel.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Xerogele mit Porositäten größer als 60 Vol.-% und Dichten der Xerogelmatrix kleiner als  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 a) ein Sol hergestellt wird,  
b) dem Sol Fasern zugesetzt werden,  
c) das in b) erhaltene Sol in ein Gel überführt wird,  
d) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird,
- 10 e) das Gel mit einer oder mehreren oberflächenmodifizierenden Substanzen so umgesetzt wird, daß ein so großer Anteil der Oberflächengruppen des Gels durch Gruppen der oberflächenmodifizierenden Substanz ersetzt wird, daß eine weitere Kondensation zwischen den Oberflächengruppen auf verschiedenen Porenoberflächen weitgehend unterdrückt wird
- 15 und/oder durch Änderung des Kontaktwinkels zwischen Porenoberfläche und Flüssigkeit aus der getrocknet wird, die Kapillarkräfte reduziert werden,
- f) gegebenenfalls die in dem Gel enthaltene Flüssigkeit ausgetauscht wird und
- 20 g) das resultierende Gel bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit und einem Druck von 0,001 bar bis zu dem Dampfdruck dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur getrocknet wird.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt c) oder d) erhaltene Gel bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  bis zum Siedepunkt der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit altern läßt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das
- 30 Gel in Schritt e) mit mindestens einer oberflächenmodifizierenden Substanz der allgemeinen Formel  $\text{R}'_n\text{MX}_m$  umgesetzt wird, worin  $\text{R}'$  Wasserstoff oder ein nicht reaktiver organischer linearer, verzweigter, zyklischer, aromatischer oder

heteroaromatischer Rest ist, wobei die R' unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, M = Al oder Si ist, X ein Halogen oder ein Rest -OR", -SR" sowie -NR"<sub>2</sub> ist, wobei R" einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub> darstellt, in dem eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR''<sub>2</sub>-, -CO-, Phenylendiyl und/oder bis zu jede CH<sub>2</sub>-Einheit durch O oder NR'', ersetzt sein können, wobei R'' gleich Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Benzyl ist, oder R" einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, der durch 1 bis 5 Substituenten R', OH, OR', COOR', OCOR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>Cl, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub> oder CN substituiert sein kann; und im Falle von N die R" unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, n und m ganze Zahlen größer Null sind, deren Summe oder Wertigkeit von M entspricht, wobei für m ≥ 2 die X unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können.

15

4. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten SiO<sub>2</sub>-Xerogelen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

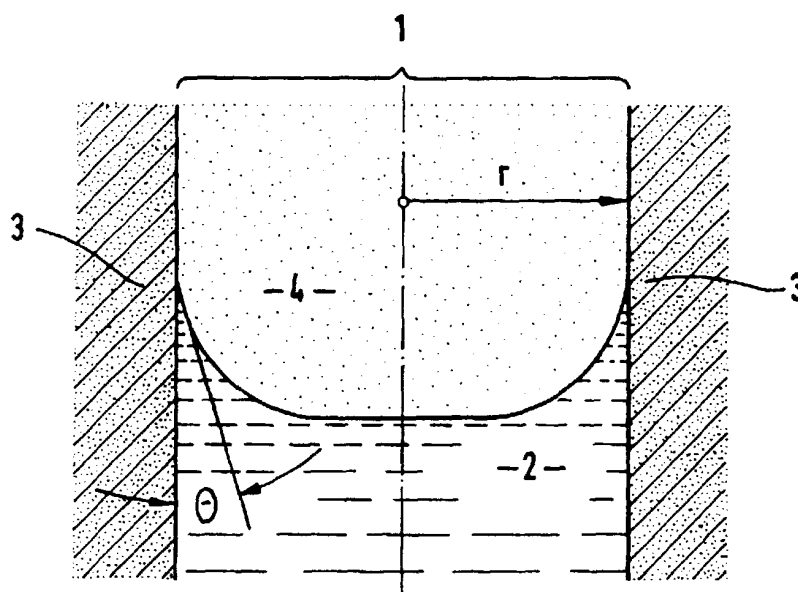
20

- a) eine wäßrige Wasserglaslösung auf einen pH-Wert ≤ 3 eingestellt wird und zu der dabei entstandenen Kieselsäure eine Base gegeben wird,
- b) Fasern zugegeben werden,
- c) man die Kieselsäure polykondensieren läßt,
- d) das in Schritt c) erhaltene faserverstärkte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
- e) das in Schritt d) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt wird,
- f) gegebenenfalls das silylierte Gel mit einem organischen Lösungsmittel gewaschen wird bis der Restgehalt des unumgesetzten Silylierungsmittels ≤ 1 Gew.-% ist und
- g) das in Schritt e) oder f) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar getrocknet wird.

25

30

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel in Schritt g) durch ein dielektrisches Verfahren getrocknet wird.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel durch Mikrowellen getrocknet wird.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil der Fasern 0,1 bis 30 % beträgt.
- 10 8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserdurchmesser
- a) bei nichtmetallisierten Fasern 0,1 bis 30  $\mu\text{m}$  und/oder
- b) bei metallisierten Fasern 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$  beträgt.
- 15 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Sol in Schritt a) oder b) ein IR-Trübungsmittel zusetzt.
- 20 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Fasern in Form von Vliesen oder Matten verwendet werden.
- 25 11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Fasern ungeordnet oder ausgerichtet verwendet werden.
- 30 12. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten, faserverstärkten Xerogele als Wärmeisulationsmaterial und/oder Schallabsorptionsmaterial.

***Fig. 1***



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 95/03275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C04B30/02 C04B38/00 B01J13/00 C01B33/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P, Y       | WO, A, 94 25149 (UNIVERSITY OF NEW MEXICO)<br>10 November 1994<br>cited in the application<br>see page 8, paragraph 2 - page 9, last<br>paragraph<br>---  | 1-4, 7-12             |
| Y          | DE, A, 33 46 180 (GRÜNZWEIG + HARTMANN UND<br>GLASFASER AG) 29 August 1985<br>see page 5, line 14 - page 6, line 4<br>see page 7, line 11 - page 8, line 20<br>see page 13, line 9 - line 35; claims<br>--- | 1-4, 7-12             |
| A          | WO, A, 93 06044 (BATTELLE MEMORIAL<br>INSTITUTE) 1 April 1993<br>cited in the application<br>see page 7, line 11 - page 9, line 14;<br>claims<br>---<br>-/--  | 1, 7-12               |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \* A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \* L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \* &\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 1995

Date of mailing of the international search report

27.12.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1. International Application No  
PCT/EP 95/03275

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A  | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 4,<br/>26 July 1993<br/>Columbus, Ohio, US;<br/>abstract no. 33157k,<br/>see abstract<br/>&amp; JP,A,05 043 344 (COLLOID RESEARCH)<br/>-----</p> | 1,2,4                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/03275

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO-A-9425149                              | 10-11-94            | NONE                       |                     |
| DE-A-3346180                              | 29-08-85            | NONE                       |                     |
| WO-A-9306044                              | 01-04-93            | US-A- 5306555              | 26-04-94            |
|   |                     | CA-A- 2119369              | 01-04-93            |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/03275

|   |  |  |
|---|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>IPK 6 C04B30/02 C04B38/00 B01J13/00 C01B33/16  |  |  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |  |  |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE  |  |  |
| Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 6 C04B   |  |  |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |  |  |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |  |  |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |  |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.   |
| P, Y  | WO, A, 94 25149 (UNIVERSITY OF NEW MEXICO)<br>10. November 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 8, Absatz 2 - Seite 9, letzter Absatz<br>---  | 1-4, 7-12  |
| Y   | DE, A, 33 46 180 (GRÜNZWEIG + HARTMANN UND GLASFASER AG) 29. August 1985<br>siehe Seite 5, Zeile 14 - Seite 6, Zeile 4<br>siehe Seite 7, Zeile 11 - Seite 8, Zeile 20<br>siehe Seite 13, Zeile 9 - Zeile 35;<br>Ansprüche<br>---<br>-/-- | 1-4, 7-12  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |  |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br><br>12. Dezember 1995  |  | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts<br><br>27.12.95 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+ 31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Theodoridou, E                |

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | WO,A,93 06044 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 1.April 1993<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 7, Zeile 11 - Seite 9, Zeile 14; Ansprüche<br>---                         | 1,7-12             |
| A          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 4,<br>26.Juli 1993<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 33157k,<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,05 043 344 (COLLOID RESEARCH)<br>----- | 1,2,4              |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03275

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO-A-9425149                                       | 10-11-94                      | KEINE                             |                               |
| DE-A-3346180                                       | 29-08-85                      | KEINE                             |                               |
| WO-A-9306044                                       | 01-04-93                      | US-A- 5306555                     | 26-04-94                      |
|  |                               | CA-A- 2119369                     | 01-04-93                      |